

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Photopolymerizable composition containing an ethylene terpolymer**

Patent Number: US4777115

Publication date: 1988-10-11

Inventor(s): KOCH HORST (DE); ZIEGLER WALTER (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: EP0223114, A3, B1

Application Number: US19860932355 19861119

Priority Number(s): DE19853540950 19851119

IPC Classification:

EC Classification: G03F7/033

Equivalents: AU586515, AU6534086, CA1257728, DE3540950, DK160908B, DK160908C, DK550286, FI864342, FI87701B, FI87701C, JP2008627C, JP62121446, JP7043535B, US4877715

---

**Abstract**

---

Mixtures crosslinkable by photopolymerization and based on binders, photopolymerizable monomers compatible therewith and photoinitiators, contain as binders copolymers prepared from (a1) from 30 to 70% by weight of ethylene, (a2) from 5 to 40% by weight of (meth)acrylic acid and (a3) from 5 to 50% by weight of one or more vinyl ester, vinyl ether, (meth)acrylic acid ester and/or (meth)acrylamide.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑬ Anmeldenummer: 86114916.9

⑭ Int. Cl. 4: G03C 1/68

⑮ Anmeldetag: 27.10.86

⑯ Priorität: 19.11.85 DE 3540950\*

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.05.87 Patentblatt 87/22

⑱ Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑲ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑳ Erfinder: Koch, Horst, Dr.  
Schliffgasse 22  
D-6711 Grosskarlbach(DE)  
Erfinder: Ziegler, Walter, Dr.  
Starenweg 15  
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

㉑ Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische.

㉒ Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, enthaltend als Bindemittel Copolymerisate, hergestellt aus

- a<sub>1</sub>) 30 bis 70 Gew.% Ethylen,
- a<sub>2</sub>) 5 bis 40 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
- a<sub>3</sub>) 5 bis 50 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder -  
(Meth)Acrylsäureamids.

EP 0 223 114 A2

### Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische

Die Erfindung betrifft durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, die als Bindemittel Copolymerisate auf der Basis von Ethylen, (Meth)Acrylsäure und mindestens einem weiteren Comonomeren enthalten und die sich für die Herstellung von photovernetzten Druckplatten, Reliefplatten und

5 Photoresists sowie von photovernetzten Druckformen, Reliefformen und Photoresists eignen. Außerdem betrifft die Erfindung photovernetzte Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie Druckformen, Reliefformen und Photoresists mit verbesserten Eigenschaften, hergestellt unter Verwendung der Gemische.

Gemische dieser Art sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben. Sie weisen jedoch häufig Nachteile, wie beispielsweise eine zu geringe Flexibilität, Elastizität, Lagerfähigkeit oder Chemikalienstabilität, eine zu hohe Ozonempfindlichkeit, Thermolabilität oder Quellbarkeit in Druckfarbenlösungsmitteln oder

10 eine zu schlechte Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in flüssigen polaren Medien, auf. Dies erschwert oder verhindert oftmals ihre Verwendung zur Herstellung von photovernetzten Hoch- oder Flachdruckformen, Reliefformen oder von Photoresists.

Ebenso sind Gemische, die Ethylen-Copolymerisate enthalten, bekannt.

So beschreibt US-PS 4 010 128 Flexodruckformen, welche aus beispielsweise Ethylen-Ethylacrylat-Copolymerisaten und Styrol-1,3-Butadien-Styrol-Blockcopolymerisaten bestehen. Es handelt sich dabei aber nicht um photovernetzbare Gemische; das druckende Relief muß in diese Schichten durch Einpressen einer konventionellen Druckform-Matrix eingebracht werden.

DE-OS 25 48 451 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Hochdruckformen, die aus einem

20 Fasermaterial bestehen. Dabei wird auf einer Faserlage aus Kunstfasern ein Oberflächenfilm aus beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-, Ethylen-Acrylsäure- oder Ethylen-Acrylsäureester-Copolymerisaten aufgebracht, in den man das Druckmuster mit Hilfe einer Matrize einpreßt. Auch hierbei handelt es sich nicht um photovernetzbare Gemische.

Diese Gemische und die daraus hergestellten Formen können demnach auch nicht die bei der

25 Verwendung üblicher photovernetzbarer Gemische auftretenden Probleme lösen.

DE-OS 27 18 047 beschreibt ein wasserentwickelbares photovernetzbare Gemisch, welches ein wasserlösliches Methacrylsäurepolymer enthält. Letzteres kann auch Ethylen enthalten, allerdings nur bis zu einer Menge von 30 %, vorzugsweise bis zu 15 %, angegeben als Verhältnis der sich wiederholenden Einheiten in der Polymerkette, da ansonsten die Wasserlöslichkeit verloren geht. Diese Gemische werden

30 vor allem zur Herstellung von Offset-Druckformen verwendet. Für andere Verwendungszwecke sind die aus diesen photovernetzten Gemischen hergestellten photovernetzten Formen zu hart und zu spröde.

Ethylen-Copolymerisate, die außer Ethylen noch mindestens zwei weitere Comonomere aufweisen, sind ebenfalls bekannt und werden für die unterschiedlichsten Zwecke angewendet. So beschreibt GB-PS 1 386 794 die Verwendung eines Ethylen-Copolymerisats, welches 2 bis 40 Gew.% Methacrylsäure und 5 bis 48

35 Gew.% eines Vinylesters, Alkylacrylats oder Alkylmethacrylats aufweist, zur Herstellung von Stahllaminaten. DE-OS 2 359 626 beschreibt einen Copolymerisat-Latex zur Herstellung von Klebstoffen, wobei das Copolymerisat im wesentlichen 5 bis 25 Gew.% Ethylen, 0,1 bis 10 Gew.% (Meth)acrylsäure, 60 bis 90 Gew.% eines Vinylesters und 0,1 bis 10 Gew.% eines Hydroxialkylacrylates enthält. DE-OS 21 36 076 empfiehlt Copolymerisate aus 50 bis 93 Gew.% Ethylen, 2 bis 40 Gew.% Methacrylsäure und 5 bis 48

40 Gew.% eines Gemischs aus einem Vinylester und einem Alkyl(meth)acrylat zum Verbinden einer Silikatglasplatte mit einer Kunststoffplatte. EP-PS 115 190 beschreibt Ionomere aus beispielsweise 10 bis 87 Gew.% Ethylen, 3 bis 30 Gew.% Acrylsäure und 10 bis 60 Gew.% eines Alkylacrylats oder eines Vinylethers, deren Carboxylgruppen zu 3 bis 90 % neutralisiert sind, und ihre Verwendung als Überzüge für Golfbälle. Die Verwendung derartiger Ethylen-Copolymerisate in durch Photopolymerisation vernetzbaren

45 Gemischen ist nicht bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue, durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische für die Herstellung von photovernetzten Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie von photovernetzten Druckformen, Reliefformen und Photoresists zu finden, die im unbelichteten Zustand eine gute Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit in flüssigen polaren Medien und eine hohe Lagerfähigkeit sowie in

50 belichteten Zustand eine gute Löslichkeitsdifferenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Anteilen, eine hohe Flexibilität, Elastizität, Chemikalien- und Thermostabilität, Abriebfestigkeit und Dimensionsstabilität, eine geringe Quellbarkeit in Druckfarbenlösungsmitteln und vor allem eine sehr geringe Ozonempfindlichkeit aufweisen. Der Erfindung lag außerdem die Aufgabe zugrunde, verbesserte photovernetzbare Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie verbesserte photovernetzte Druckformen, Reliefformen und Photoresists zu finden.

Demgemäß wurden durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren gefunden, die als Bindemittel Copolymerisate, hergestellt aus

- a<sub>1</sub>) 30 bis 70, insbesondere 40 bis 60 Gew.% Ethylen,
- 5 a<sub>2</sub>) 5 bis 40, insbesondere 8 bis 30 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
- a<sub>3</sub>) 5 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids, enthalten.

Außerdem wurde gefunden, daß sich diese Gemische hervorragend für die Herstellung von photovernetzten Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie von photovernetzten Druckformen, Reliefformen und Photoresists eignen. Desweiteren wurden photovernetztable Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie photovernetzte Druckformen, Reliefformen und Photoresists hoher Kautschukelastizität und Ozonstabilität gefunden, welche unter Verwendung dieser Gemische hergestellt wurden.

Die genannten Platten, Formen und Photoresists werden im folgenden der Kürze halber als "lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterialien" bezeichnet.

Der Begriff "flüssige polare Medien" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lösungsmittel, Lösungsmittelgemische oder Gemische aus Lösungsmitteln und Zusatzstoffen, die ein hohes Dipolmoment und/oder ionische Ladungen aufweisen und daher in der Lage sind, mit sich selbst oder mit anderen Verbindungen Dipol-Dipol-, Dipol-Ion- oder Ion-Ion-Wechselwirkungen einzugehen. Er bezeichnet auch 20 solche Lösungsmittel, Lösungsmittelgemische oder Gemische aus Lösungsmitteln und Zusatzstoffen, die die vorstehend genannten Eigenschaften aufweisen und zudem locker gebundene Protonen oder Hydroxylionen besitzen.

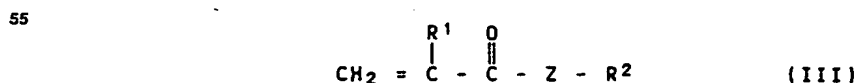
Im Hinblick auf den genannten Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß mit Hilfe der erfindungsgemäß anzuwendenden Copolymerisate durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische hergestellt werden können, die kautschukelastisch, trotz ihres hohen Ethylengehaltes in flüssigen polaren Medien löslich oder zumindest leicht dispergierbar und außerdem noch ozonstabil sind und die sich daher sehr gut für die Herstellung von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eignen. Diese wiederum weisen überraschende Vorteile auf. So sind sie im unbelichteten Zustand lagerfähig, dimensionsstabil und nicht klebrig. Nach der bildmäßigen Belichtung mit aktinischem Licht 30 zeigen sie eine hervorragende Löslichkeitsdifferenzierung zwischen ihren belichteten und unbelichteten Anteilen, so daß sie in einfacher Weise mit Hilfe flüssiger polarer, insbesondere aber wäßriger Medien, entwickelbar sind. Die entwickelten lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind zudem so flexibel, daß sie mehrfach auf kleine Druckzylinder aufgespannt werden können. Sie quellen auch kaum unter der Einwirkung wäßriger Druckfarben; sie sind dimensionsstabil und abriebfest und darüber hinaus ozonstabil. So erlauben sie auch bei hohen Druckauflagen eine sehr gute, auch in den feinsten Elementen exakte und vorlagentreue Bildreproduktion. Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien zeigen auch noch andere wesentliche und wichtige anwendungstechnische Vorteile gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten, wie z.B. bessere Zwischentieffen in gerasterten Halbtonflächen und Negativlinien.

Die als Bindemittel verwendeten Copolymerisate aus a<sub>1</sub> Ethylen, a<sub>2</sub> (Meth)Acrylsäure und a<sub>3</sub> mindestens 40 einem Vinylester, Vinylether, (Meth)Acrylsäureester und/oder (Meth)Acrylsäureamid sind an sich bekannt. Ihre Darstellung erfolgt nach der LDPE (= low density polyethylene) -Hochdruckpolymerisationsmethode bei Temperaturen von 200 bis 400°C und einem Druck von mehr als 800 kg/cm<sup>2</sup> [siehe z.B. DE-PS 23 41 462, US-PS 3 264 272 und deutsche Patentanmeldung P. .... (O.Z. 38 087)].

Als Comonomere a<sub>3</sub> geeignete Vinylester sind insbesondere solche der allgemeinen Struktur (I), 45  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{R}$  (I) worin R einen Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Valeriansäurevinylester oder Hexancarbonsäurevinylester. Bevorzugt ist Vinylacetat.

Als Comonomere a<sub>3</sub> geeignete Vinylether sind insbesondere solche der Struktur (II),  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{OR}$  (II) 50 z.B. Vinylethylether, Vinyl-1-propylether, Vinyl-1-butylether, Vinyl-2-butylether oder Vinyl-1-pentylether. Bevorzugt ist Vinyl-1-butylether.

Als Comonomere a<sub>3</sub> geeignete (Meth)Acrylsäureester und -amide sind insbesondere solche der Struktur (III)



worin R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, Z ein Sauerstoffatom oder eine NR<sup>1</sup>-Gruppe -mit R<sup>1</sup> = H od r C,-C,-Alkyl und R<sup>2</sup> einen Alkyl-oder Cycloalkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einen  $\omega$ -Alkyl-poly(alkylenoxid)- $\alpha$ -oxyl-Rest bedeutet. Geeignete (Meth)Acrylsäureester und -amide sind z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Pentylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Dicyclopentadienylacrylat,  $\omega$ -Methyl-poly(ethylenoxid)- $\alpha$ -yl-(meth)acrylat,  $\omega$ -Methyl-poly(propylen-1,2-oxid)- $\alpha$ -yl-(meth)acrylat,  $\omega$ -Methyl-poly(propylen-1,3-oxid)- $\alpha$ -yl-(meth)acrylat, N-Ethylacrylamid, N-Methyl-N-butylmethacrylamid oder N-Ethyl-N-(2-ethylhexyl)-acrylamid. Bevorzugt sind n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat,  $\omega$ -Methyl-poly(ethylenoxid)- $\alpha$ -yl-acrylat und Dicyclopentadienylacrylat, von denen die ersten drei besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Bindemittel sind demnach Ethylen-(Meth)Acrylsäure-Copolymerisate, welche n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder  $\omega$ -Methyl-poly(ethylenoxid)- $\alpha$ -yl-acrylat als Comonomere a, einpolymerisiert enthalten und eine Shore-A-Härte von mehr als 10, insbesondere 15 bis 75 besitzen. Die erfindungsgemäß anzuwendenden Copolymerisate werden in einer Menge von 30 bis 99,5, vorteilhafterweise 40 bis 96, bevorzugt 50 bis 93 und insbesondere 60 bis 90 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

Geeignete photopolymerisierbare Monomere sind nicht gasförmig und müssen über eine durch freie Radikale angeregte Kettenfortpflanzungsreaktion und Additionspolymerisation ein Hochpolymeres bilden können und außerdem mit den erfindungsgemäßen Bindemittel verträglich sein. Unter "verträglich" ist hier die Fähigkeit von zwei oder mehreren Bestandteilen zu verstehen, ineinander dispergiert zu bleiben.

Eine Klasse von geeigneten photopolymerisierbaren Monomeren bilden die ungesättigten Ester von Alkoholen, insbesondere Ester von  $\alpha$ -Methylencarbonsäuren und substituierten  $\alpha$ -Methylencarbonsäuren, insbesondere Ester dieser Art von Alkylenpolyolen und Polyalkylenpolyolen, wobei Alkylenpolyoldi- und -triacylate und Polyalkylenpolyoldi- und -triacylate, die aus Alkylenpolyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Polyalkylenetherpolyolen oder -glykolen mit 1 bis 10 Etherbindungen hergestellt worden sind, besonders bevorzugt werden.

Die folgenden speziellen Verbindungen veranschaulichen weitere geeignete Monomere: Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propandiol dimethacrylat, 1,2,4-Butantriol trimethacrylat, 1,4-Cyclohexandiol diacrylat, 1,4-Benzoldiol dimethacrylat, 1,2-Benzoldimethanoldiacrylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetramethacrylat, 1,3-Propandiol diacrylat, 1,3-Pentandiol dimethacrylat, p- $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethylbenzylphenylacrylat, tert.-Butylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, 1,4-Butandiol diacrylat, 1,6-Hexandiol diacrylat, 1,6-Hexandiol dimethacrylat, 1,10-Decandiol diacrylat, 2,2-Dimethylolpropan diacrylat, Tripropylen glykoldiacrylat, 2,2-Di(p-hydroxyphenyl)propandiacrylat, 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)propandimethacrylat, Polyoxiethyl-2,2-di(p-hydroxyphenyl)propandimethacrylat, Polyoxipropyltrimethylolpropantriacylat (Molekulargewicht 462), 1,4-Butandiol dimethacrylat, 1,6-Hexandiol methacrylat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol dimethacrylat, 1-Phenylethylen-1,2-diol-dimethacrylat, Trimethylolpropan di(meth)acrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tetramethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykolacrylatphthalat, Polyoxiethyltrimethylolpropantriacylat, Diacrylat- und Dimethacrylatester von Diepoxipolyethern, die von aromatischen Polyhydroxyverbindungen, beispielsweise Bisphenolen, Novolaken und ähnlichen Verbindungen abgeleitet sind, wie beispielsweise die in der US-PS 3 661 576 beschriebenen Verbindungen, die Bisacrylate und -methacrylate von Polyethylenglykolen vom Molekulargewicht von 200 bis 500 und dgl. Es können aber auch Alkylpolyalkylenoxidmono(meth)acrylate, wie z.B.  $\omega$ -Methyl-poly(ethylenoxid)- $\alpha$ -yl-acrylat, verwendet werden. Ferner kommen auch Umsetzungsprodukte von Glycerin, Epichlorhydrin und Acrylsäure im Mol-verhältnis von z.B. 1:3:3 in Frage.

Eine weitere Klasse von geeigneten Monomeren bilden die in der US-PS 2.927 022 beschriebenen Verbindungen, beispielsweise Verbindungen mit mehreren polyadditionspolymerisierbaren olefinischen Bindungen, besonders wenn sie als endständige Bindungen vorhanden sind, insbesondere Verbindungen, in denen wenigstens eine und vorzugsweise die meisten dieser Bindungen mit einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom einschließlich Kohlenstoff, der an Kohlenstoff und Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel doppelt gebunden ist, konjugiert sind. Bevorzugt werden Verbindungen, in denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen, insbesondere die Vinylidengruppen, mit Ester- oder Amidstrukturen konjugiert sind. Spezielle Beispiele solcher Verbindungen sind die ungesättigten Amide, insbesondere solche mit  $\alpha$ -Methylncarbonsäuren,  $\omega$ -Diaminen und  $\omega$ -Diaminen, die durch Sauerstoff unterbrochen sind, z.B. Methylen-

bis-acrylamid, Methylen-bis-methacrylamid, Ethylen-bis-methacrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis-( $\gamma$ -methacrylamidopropoxy)-ethan,  $\beta$ -Methacrylamidoethyl-methacrylat, N-( $\beta$ -Methacryloxyethyl)-acrylamid, Vinyl ester, z.B. Divinylsuccinat, Divinyladipat, Divinylphthalat, Divinylterephthalat, Divinylbenzol-1,3-disulfonat und Divinylbutan-1,4-disulfonat und Diallylfumarat.

- 5 Als weitere geeignete Monomere seien genannt: Styrol und Styrol-Derivate, 1,4-Diisopropenylbenzol, 1,3,5-Triisopropenylbenzol, Addukte von Itaconsäureanhydrid mit Hydroxiethylacrylat (1:1), mit flüssigen Butadien-Acrylnitril-Polymerisaten, die endständige Aminogruppen enthalten, und Addukte von Itaconsäureanhydrid mit Diacrylaten und Dimethacrylaten von Diepoxipolyethern, die in der US-PS 3 661 576 beschrieben werden, Polybutadien und Butadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit endständigen und seitenständigen Vinylgruppen und ungesättigte Aldehyde, z.B. Sorbaldehyd (2,4-Hexadienal).

- 10 Geeignete Monomere, die wasserlöslich sind oder Carboxylgruppen oder andere mit Alkali reaktionsfähige Gruppen enthalten, sind besonders gut geeignet, wenn das Material mit wässrigen Medien entwickelbar sein soll. Außerdem können die in den US-Patentschriften US-PS 3 043 805 und 2 929 710 genannten polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Polymerisate und ähnliche Materialien allein oder in Mischung mit anderen Materialien verwendet werden. Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Addukten von Ethylenoxid und Polyhydroxiverbindungen, wie sie in der US-PS 3 380 831 beschrieben werden, sind ebenfalls geeignet.

- Bei Verwendung von Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren können die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit Metallhydroxiden, -carbonaten u.a. oder mit anorganischen und organischen Stickstoffbasen wie Ammoniak oder Triethylamin neutralisiert werden.

- 20 Im allgemeinen werden die geeigneten photopolymerisierbaren Monomeren in einer Menge von 1 bis 40, insbesondere 5 bis 30 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

Bevorzugt sind Trimethylolpropantriacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat,  $\omega$ -Methyl-poly(ethylenoxid)- $\alpha$ -yl-acrylat und Tetraethylenglykoldiacrylat.

- 25 Geeignete Photoinitiatoren, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden sollen, sind beispielsweise Acyloine und deren Derivate, wie Benzoin, Benzoinalkylether, z.B. Benzoinisopropylether,  $\alpha$ -Methylolbenzoin und dessen Ether, wie z.B.  $\alpha$ -Methylolbenzoinmethylether, oder  $\alpha$ -Methylbenzoin und  $\alpha$ -Methylbenzoinethylether; vicinale Diketone und deren Derivate, wie z.B. Benzil, Benzilacetale, wie Benzildimethylacetal, Benzilmethylethylacetal, Benzilmethylbenzylacetal oder Benzilethylenglykolacetal; sowie insbesondere Acylphosphinoxid-Verbindungen des Typs; wie sie z.B. in der DE-A-29 09 992 und der DE-A-31 14 341 für die Verwendung in photopolymerisierbare Mischungen beschrieben sind. Bevorzugte Vertreter von Initiatoren aus der Klasse der Acylphosphinoxide sind 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester und 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure-Natrium-Salz. Die Photoinitiatoren können auch in Verbindung mit anderen Coinitiatoren und/oder Aktivatoren, wie sie in der einschlägigen Literatur beschrieben sind, verwendet werden. Es kommen aber auch photoreaktive Initiatoren, welche eine kationische Polymerisation initiieren wie Pyrryliumhexafluorarsenate gemäß EP-PS 74 073 in Frage. Bevorzugt sind Benzildimethylacetal und/oder 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.

- 30 Im allgemeinen werden geeignete Photoinitiatoren in einer Menge von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 8 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

Die erfindungsgemäßen Gemische können ferner geeignete nicht photopolymerisierbare oder photovernetzbare Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten. Dazu gehören z.B. Inhibitoren der thermisch initiierten Polymerisation, Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher, Farbstoffe und Pigmente sowie Salzbildner, d.h. Kationen liefernde Substanzen.

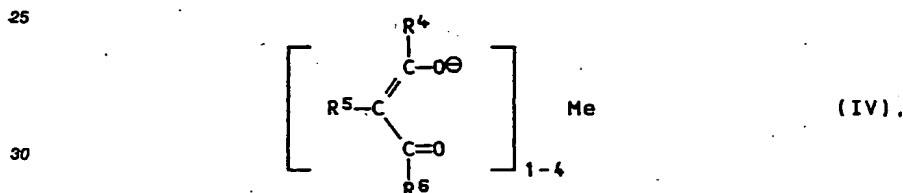
- 45 Geeignete Inhibitoren der thermisch initiierten Polymerisation sind z.B. Hydrochinon, Hydrochinon-Derivate, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Nitrophenole, N-Nitrosamine, wie N-Nitrosodiphenylamin oder die Salze, insbesondere die Alkali-, Calcium- und Aluminiumsalze, des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins. Bevorzugt sind 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und die Alkalisalze des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins. Im allgemeinen werden sie in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

- 50 Als Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher kommen z.B. Dialkylphthalate, Alkylphosphate, Sulfonamide, Polyethylenglykol, Polyethylenglykolester und -ether in Frage. Ferner können Amphiphile auf der Basis von Polyethylenglykol/ Fettsäuren oder Polyethylenglykol-Polypropylenoxid-Blockcopolymerisaten verwendet werden. Im allgemeinen werden sie in einer Menge von 1 bis 20 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

Von den Farbstoffen haben die löslichen Phenazinium-, Phenoxazinium-, Acridinium- und Phenothiazinium-Farbstoffe besondere Bedeutung, wie z.B. Neutralrot (C.I. 50 040), Safranin T (C.I. 50 240), Rhodanilblau, dem Salz bzw. Amid aus Rhodamin D (Basic Violet 10, C.I. 45 170), Methylenblau (C.I. 52 015), Thionin (C.I. 52 025) und Acridinorange (C.I. 46 005); oder auch Sudantiefschwarz X 60 (C.I. 26 150).  
 Diese Farbstoffe, die im allgemeinen in Mengen von 0,0001 bis 2 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, zugesetzt werden können, werden vorteilhaft zusammen mit einer hinreichenden Menge eines Reduktionsmittels verwendet, welches den Farbstoff in Abwesenheit von aktinischem Licht nicht reduziert, bei Belichtung den Farbstoff im angeregten Elektronenzustand jedoch reduzieren kann. Beispiele solcher milden Reduktionsmittel sind Ascorbinsäure, Anethol, Thioharnstoff und seine Derivate wie Diethylallylthioharnstoff und insbesondere N-Allylthioharnstoff sowie Hydroxylaminderivate, vorzugsweise Salze des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins, insbesondere die Kalium-, Calcium- und Aluminiumsalze. Letztere können auch als Inhibitoren der thermisch initiierten Polymerisation verwendet werden. Die Menge der zugesetzten Reduktionsmittel kann im allgemeinen etwa 0,005 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, betragen, wobei sich in vielen Fällen der Zusatz des 3-bis 10-fachen der Menge an mitverwendetem Farbstoff bewährt hat.

Geeignete Salzbildner sind

1. anorganische Metallverbindungen wie Oxide, Hydroxide, Alkoxide mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest oder Carbonate der Kationen von Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Cd, Mg, Cn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pd oder den Lanthaniden oder
2. organische Metallverbindungen der Struktur (IV)



worin Me ein Kation eines der vorstehend genannten Elemente bedeutet,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleichartige oder verschiedenartige Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppen darstellen, wobei die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  cyclisch über Ringsysteme miteinander verknüpft sein können und wobei ferner  $\text{R}^3$  auch noch ein Wasserstoffatom kennzeichnen kann, oder

3. mehrfachfunktionelle Amine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, N-Methyl-N-ethyl-ethylendiamin, N,N-Dimethyl-ethylendiamin, N,N'-Diethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N'',N''-Tetramethylethylentriamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Pyrazin oder Polyvinylpyridin oder

4. Hydrazin.

Bevorzugt sind die Oxide, Hydroxide, Alkoxide, Carbonate und Acetylacetonate von  $\text{Li}^\oplus$ ,  $\text{Mg}^{2\oplus}$ ,  $\text{Ca}^{2\oplus}$ ,  $\text{Sr}^{2\oplus}$ ,  $\text{Ba}^{2\oplus}$ ,  $\text{Al}^{3\oplus}$ ,  $\text{Sn}^{2\oplus}$ ,  $\text{Sb}^{3\oplus}$  und  $\text{Zn}^{2\oplus}$ , wobei Bis(acetylacetonato)-Zn(II), MgO und LiOH besonders bevorzugt sind.

Sie können in einer Menge von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäß anzuwendendes Copolymerisat, verwendet werden.

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind Mittel zur Verbesserung der Reliefstruktur, wie beispielsweise 9,9'-Dianthrone und 10,10'-Bisanthrone gemäß DE-OS 27 20 560.

Alle genannten Komponenten der durch Photopolymerisation vernetzbaren Gemische bzw. der lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind dabei so aufeinander abgestimmt, daß die lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien nach der bildmäßigen Belichtung mit aktinischem Licht mit flüssigen polaren Medien auswaschbar, d.h. entwickelbar sind. In Frage kommende flüssige polare Medien sind z.B. Diethylether, Di-n-butylether, Ethylbutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylethylketon, Methylbutylketon, Acetonitril, Propionitril, Acetylaceton, Acetylessigsäureethylester, Pyridin, Pyrrol, Pyrazin, Chloroform, Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Essigsäure oder Propionsäure sowie Gemische aus diesen, sofern sie miteinander mischbar sind. Sie können auch Zusatzstoff, wie z.B. Ammoniak, Amine, Metallhydroxid, organische und anorganische Säuren,



organische und anorganische Salze sowie organische Verbindungen enthalten. B vorzuzug sind eine 0,5 %ige Alkalihydroxidlösung in Wasser, Wasser mit 0,5 Gew.% an Alkalihydroxid und 0,01 G w.% an Paraffinsulfonatnatriumsalz mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette sowie ein Gemisch aus Tetrachlorethylen und n-Butanol im Volumenverhältnis von 4:1.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen, durch Photopolymerisation vernetzbaren Gemische aus den genannten Komponenten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann in geeigneter Weise durch Knet-, Misch- und Lösungstechniken erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Gemische können dann für die Herstellung von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in geeigneter Weise, beispielsweise durch Gießen aus einer Lösung, Heißen, Kalandrieren oder Extrudieren zu Flächengebilden unterschiedlichster Dicke geformt werden. Diese 10 Flächengebilde werden entweder als solche oder im Verbund mit anderen schichtförmigen Materialien als lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden. Im folgenden werden die Flächengebilde als "reliefbildende Schicht (RS)" bezeichnet. Aufzeichnungsmaterialien, die eine reliefbildende Schicht (RS) im Verbund mit anderen schichtförmigen Materialien aufweisen, werden im folgenden "Mehrschichtenelemente" genannt.

Die Dicke der reliefbildenden Schicht (RS) kann, je nach Anwendungszweck der lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, in weiten Grenzen schwanken und wird im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 6000 µm liegen. Für die Herstellung von Hochdruckformen, Reliefformen und Photoresists sind Schichtdicken 20 im Bereich von 20 bis 6500 µm, für die Herstellung von Flachdruckformen solche von 1 bis 200 µm bevorzugt.

In solchen Mehrschichtenelementen kommen als Träger (T) die für die Herstellung von Druckformen, Reliefformen oder Photoresistmustern üblichen und bekannten, dimensionsstabilen, starren oder flexiblen Träger in Betracht. Hierzu gehören insbesondere dimensionsstabile Kunststoff-Folien, wie z.B. Polyesterfolien, gummielastische Folien oder Schaumstoffe sowie metallische Träger, z.B. Stahl-, Eisen-, Nickel- oder 25 Aluminiumbleche oder konische Nickelröhren (sleeves). Für die Herstellung von Photoresistschichten können auch Kupfer, kupferbeschichtete Materialien, gedruckte Schaltungen etc. als Trägermaterialien für die reliefbildenden Schichten (RS) Anwendung finden. Die Träger (T), insbesondere die metallischen, können in an sich bekannter Art mechanisch, chemisch, elektrochemisch und/oder durch Versehen mit einer Haftgrundierung vorbehandelt sein. Zur Erzielung einer hinreichenden Haftfestigkeit zwischen Träger (T) und reliefbildender Schicht (RS) können, insbesondere bei Mehrschichtenelementen für die Herstellung 30 von Druck- und Reliefformen, zwischen dem Träger (T) und der reliefbildenden Schicht (RS) eine oder mehrere, im allgemeinen 0,4 bis 40 µm dicke, Haftsichten angeordnet sein. Die Wahl des Trägermaterials richtet sich vornehmlich nach dem vorgesehenen Anwendungszweck der Mehrschichtenelemente. Für die Haftsicht zwischen Träger (T) und reliefbildender Schicht (RS) kommen beispielsweise bekannte 1- oder 2-Komponentenkleber auf Polyurethanbasis oder Haftsichten gemäß DE-OS 30 15 419 in Betracht.

Auf die reliefbildende Schicht (RS) der Mehrschichtenelemente kann noch mindestens eine gegebenenfalls mattierte Deckschicht und/oder Schutzschicht aufgebracht werden, die beispielsweise aus Polyvinylalkohol mit einem hohen Verseifungsgrad oder aus Mischungen von Polyvinylalkohol mit den erfindungs- 40 gemäß anzuwendenden Copolymerisaten besteht. Es kommen aber auch Schutz- und/oder Deckfolien aus Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat in Frage, die sich nach oder vor der bildmäßigen Belichtung mit aktinischem Licht von der reliefbildenden Schicht (RS) abziehen lassen. Eine Schutz- und/oder Deckschicht und eine entsprechende abziehbare Folie können zusammen verwendet werden, dabei liegt die Deck- und/oder Schutzschicht der reliefbildenden Schicht (RS) direkt auf und bleibt 45 mit ihr beim Abziehen der Folie haftfest verbunden. Zwischen der Deck- und/oder Schutzschicht und der entsprechenden Folie kann sich noch eine Antihafschicht gemäß EP-PS 68 599 befinden. Die Deck- und/oder Schutzschichten bzw. -folien sowie der Träger (T) können Lichthofschutzmittel wie Flexogelb enthalten.

Die lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bzw. Mehrschichtenelemente eignen sich beispielsweise 50 für die Herstellung von Flachdruckformen oder von Photoresists, wie sie z.B. bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen, integrierten Schaltkreisen, in der Halbleitertechnik, in der Ätzformtechnik etc. Verwendung finden, sowie zur Herstellung von Reliefstrukturen. Vor allem aber eignen sie sich für die Herstellung von Flexodruckformen und Hochdruckformen, bei letzteren auch für den Azkidenbereich. Hierzu wird die reliefbildende Schicht (RS) der lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bzw. der Mehrschichten 55 lementen in üblicher und an sich bekannter Weise bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet und durch Auswaschen der unbelichteten, unnetzten Schichtanteile mit flüssigen polaren Medien entwickelt.

Für die Belichtung, die in Form einer Flach- oder Rundbelichtung erfolgen kann, eignen sich die üblichen Lichtquellen von aktinisch m Licht, wie beispielsweise UV-Fluoreszenz-Röhren, Quecksilber-hoch-, -mittel- oder -niederdruckstrahl r, superaktinisch Leuchtstoffröhren, Xenon-Impuls Lampen, Metallhalogenid-dotierte Lampen, Kohlebogenlampen etc. Die emittierte Wellenlänge soll im allgemeinen zwischen 230 und 450 nm, bevorzugt zwischen 300 und 420 nm liegen und auf die Eigenabsorption des mitverwendeten Photoinitiators abgestimmt sein.

Das Entwickeln des Reliefbildes kann durch Waschen, Bürsten etc. mit dem polaren Entwicklerlösungsmittel erfolgen. Wegen der großen Wasserbeständigkeit der belichteten reliefbildenden Schicht (RS) besitzen die Aufzeichnungsmaterialien bzw. Mehrschichtenelemente den Vorteil, daß die Auswaschbedingungen bei der Entwicklung verschärft werden können, ohne daß dies zu einer Beeinträchtigung der Druckformen, Reliefformen oder Photoresistmuster führt. Im Gegenteil lassen sich hierdurch schärfere Reliefstrukturen erhalten. Nach dem Auswaschen werden die resultierenden Druckformen, Reliefformen oder Photoresistmuster in üblicher Weise, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 120°C getrocknet. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die erhaltenen Druckformen, Reliefformen oder Photoresistmuster anschließend nochmals vollflächig mit aktinischem Licht nachzubelichten, um die Festigkeit der Reliefschicht zu erhöhen.

Diese lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, welche unter Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische hergestellt werden, ergeben nicht nur Druckformen, Reliefformen und Photoresistmuster mit einer außerordentlich hohen Wasserbeständigkeit, so daß sie auch in einem feucht-warmen Klima eine hohe Lagerbeständigkeit und hohe Wiederverwendbarkeit besitzen, sondern auch Produkte mit besseren Zwischentiefen und besserer Schärfe als die herkömmlichen Systeme, ausgeprägter Reliefstruktur sowie hoher Elastizität und glatter Oberfläche.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

Für die erfindungsgemäßen Beispiele wurde eine Reihe von Copolymerisaten nach der Lehre der DE-PS 23 41 462, US-PS 3 264 272 oder der deutschen Patentanmeldung P ... (O.Z. 38 087) hergestellt. Ihre Zusammensetzung zeigt Tabelle 1, wichtige, für die Anwendung relevante Eigenschaften zeigt Tabelle 2.

Die Shore-A-Härte wurde gemäß DIN 53 505 bestimmt. Der "melt flow index" MFI wurde bei 160°C mit einer Auflagekraft von 325 p oder bei 190°C mit einer Auflagekraft von 2,16 kp gemessen. Die Ozonstabilität der Aufzeichnungsmaterialien wurde bei 25°C bei einer Ozonkonzentration von 50 ppm an 10 cm langen Proben, die einer 10 %igen Längendehnung unterworfen waren, bestimmt; Kriterium war, ob innerhalb von 10 Stunden Risse auftraten. Die Gewichtsquellung in % wurde nach 24stündiger Lagerung in Wasser bei 25°C ermittelt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Copolymerisate

Copolymerisat/ Monomere	Gehalt an einpolymerisierten Monomeren (%)				
	1	2	3	4	5
Ethylen	53,8	43,9	57,1	51,6	52
Acrylsäure	9,2	19,2	18,9	14,4	17
n-Butylacrylat	37	37	24	-	19
$\omega$ -Methyl-poly- (ethylenoxid)- $\alpha$ -yl- acrylat	-	-	-	24	12
2-Ethylhexylacrylat	-	-	-	10	-

Tabelle 2: Eigenschaften der Copolymerisate

Copolymerisat/ Eigenschaft	1	2	3	4	5
MFI*	200 <sup>2</sup>	15 <sup>1</sup>	48 <sup>2</sup>	28 <sup>1</sup>	15 <sup>1</sup>
Shore A-Härte	21	14	40	35	22

\* MFI = melt flow index;

1 = 160°C/325 p;

2 = 190°C/2,16 kp;

### Herstellung von durch Photopolymerisation vernetzbaren Gemischen und von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bzw. Mehrschichtenelementen

#### Beispiel 1

Ein Gemisch wurde aus den nachstehend genannten Komponenten hergestellt:

76,494 % Copolymerisat 2 gemäß Tabelle 1,

10 % Trimethylolpropantriacyrat,

10 % Tetraethylenglykoldiacrylat,

3 % Benzildimethylacetal,

0,5 % 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol und

0,006 % Sudantiefschwarz X 60 (C.I. 26150).

Die Komponenten wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Methyläthylketon im Volumenverhältnis von 1:1 gelöst, und die Endkonzentration der Lösung wurde mit dem Lösungsmittelgemisch auf 28 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, eingestellt. Die Lösung wurde auf eine 125  $\mu$ m dicke Polyethylenterephthalat-Folie gegossen, so daß eine Trockenschichtdicke von 1000  $\mu$ m resultierte. Nach dem Aufkaschieren einer 9  $\mu$ m dicken Polyesterfolie wurde dieses Mehrschichtenelement 25 Minuten lang durch eine Negativvorlage belichtet. Anschließend wurde die 9  $\mu$ m dicke Polyesterfolie entfernt und die belichtete Schicht 20 Minuten lang in 0,5 %iger wäßriger Natronlauge mit einem Bürstenwascher entwickelt. Nach der Trocknung wurde ein Reliefbild mit einer Relieftiefe von 700  $\mu$ m erhalten, das den transparenten Bereichen des Negativs entsprach. Die Gewichtsquellung nach 24stündiger Lagerung in Wasser bei 20°C betrug nur 0,6 %. Die weich lastische Platte hatte eine klebrige Oberfläche und zeichnete sich durch eine

gute Bildauflösung aus. Selbst nach einer längeren Lagerungszeit waren keine Ozonrisse auf der Oberfläche festzustellen. Die weichelastische Platte, ließ sich ohne weiteres mehrmals auf kl in Druckzylinder aufspannen und lieferte auch nach mehrmaligem Gebrauch sehr gute Druckergebnisse.

5

#### Beispiel 2

Ein Gemisch und ein Mehrschichtenelement wurde wie in Beispiel 1 aus  
 86,5 % Copolymerisat 3 gemäß Tabelle 1,  
 10 6,3 % 1,6-Hexandioldiacrylat,  
 3,7 % 1,6-Hexandioldimethacrylat,  
 3 % Benzildimethylacetal und  
 0,5 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol  
 hergestellt. Das Mehrschichtenelement wurde 20 Minuten lang durch eine Negativvorlage belichtet und 30  
 15 Minuten lang bei 40°C in 0,5 %iger wäßriger Kalilauge mit einem Bürstenwascher entwickelt. Nach der  
 Trocknung erhielt man Klischees mit einer Shore A-Härte von 63 und einer Relieftiefe von 700 µm, die  
 ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften aufwiesen.

#### Beispiel 3

Ein Gemisch wurde aus:  
 85 % Copolymerisat 4 gemäß Tabelle 1,  
 10 % Trimethylolpropantriacrylat,  
 25 3 % Benzildimethylacetal und  
 2 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol  
 durch 20 minütiges Kneten bei 120°C in einem Plastographen hergestellt. Hierbei wurde zunächst das  
 Bindemittel plastifiziert und anschließend eine Mischung aus Monomer, Initiator und Inhibitor zugesetzt. Man  
 erhielt eine transparente, klebrige Masse, die zwischen einer Stahlunterlage und einer Polyesterfolie in einer  
 30 Heißpresse bei 120°C zu einer Schichtdicke von 1250 µm verpreßt wurde. Nach dem Abkühlen wurde  
 dieses Mehrschichtenelement 10 Minuten lang bildmäßig belichtet, die Polyesterfolie entfernt und mit einem  
 Bürstenwascher in 0,5 %iger wäßriger Natronlauge, welche 0,01 % an Paraffinsulfonatnatriumsalz enthält,  
 entwickelt. Nach dem Trocknen erhielt man eine Reliefschicht mit einer Relieftiefe von 800 µm und einer  
 Härte von 61 Shore A.

35

#### Beispiel 4

Ein Gemisch wurde durch Extrusion von  
 40 82,994 % Copolymerisat 5 gemäß Tabelle 1, stabilisiert mit 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol,  
 10 % ω-Methyl-poly(ethylenoxid)-α-yl-acrylat,  
 5,0 % Trimethylolpropantriacrylat,  
 2,0 % Benzildimethylacetal und  
 0,006 % Sudantiefschwarz X 60 (C.I. 26150)  
 45 in einem Zweischnellenextruder hergestellt. Dabei wurde das Copolymerisat 5 wurde über eine Förder-  
 schnecke gleichmäßig in den Extruder eingetragen und bei 140°C aufgeschmolzen. Die übrigen Kompo-  
 nenten wurden nacheinander in den Extruder eingepumpt und die Mischung aus einer Breitschlitzdüse  
 ausgetragen. Mit einer Kalandrwalze wurde eine 3000 µm dicke reliefbildende Schicht zwischen einer 125  
 µm dicken Polyesterfolie und einem 3 µm dicken Substrat aus Polyvinylalkohol hergestellt. Dieses Mehr-  
 50 schichtenelement wurde während 3 Minuten durch die Polyesterfolie vorbeilichtet und anschließend während  
 20 Minuten durch eine auf das Polyvinylalkohol-Substrat aufgelegte Negativvorlage hindurch belichtet. Nach  
 Entfernen der Negativvorlage wurde das Aufzeichnungsmaterial geteilt und a) mit 0,5 %iger wäßriger  
 Natronlauge bei 50°C in einem Bürstenwascher und b) mit Tetrachlorethylen-n-Butanol (Volumenverhältnis  
 4:1) in einem Sprühwascher entwickelt. Nach beiden Entwicklungsprozessen erhielt man Klischees mit einer

55

Relieftiefe von 1000  $\mu\text{m}$  und einer Shore A-Härte von 48 bis 50. Ihre Gewichtsquellung in Wasser war kleiner als 5 %. Beide Klischees waren ozonbeständig und konnten mehrfach auf kleine Druckzylinder aufgespannt werden, ohne dabei zu zerbrechen.

5

#### Beispiel 5

Ein Gemisch wurde gemäß Beispiel 1 aus

88 % Copolymerisat 1 gemäß Tabelle 1,

10 6,7 % 1,6-Hexandioldiacrylat,

3,3 % 1,6-Hexandioldimethacrylat und

2 % Benzildimethylacetal

hergestellt.

Die Lösung wurde auf ein 300  $\mu\text{m}$ , dickes Stahlblech gegossen, so daß eine Trockenschichtdicke von  
 15 1600  $\mu\text{m}$  resultierte. Nach dem Aufkaschieren einer 9  $\mu\text{m}$  dicken Polyesterfolie wurde dieses Mehrschichtenelement 15 Minuten lang durch eine Negativvorlage hindurch belichtet. Anschließend wurde die Folie entfernt und 6 Minuten lang mit einer Mischung aus Tetrachlorethylen-n-Butanol (Volumenverhältnis 4:1) entwickelt. Nach der Trocknung erhielt man ein Klischee mit guter Bildauflösung, einer Relieftiefe von 600  $\mu\text{m}$  und einer Härte von 44 Shore A.

20

#### Ansprüche

1. Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit  
 25 verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, enthaltend als Bindemittel: Copolymerisate, hergestellt aus

a.) 30 bis 70 Gew.% Ethylen,

a.) 5 bis 40 Gew.% (Meth)Acrylsäure und

a.) 5 bis 50 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder  
 30 (Meth)Acrylsäureamids.

2. Gemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bindemittel Copolymerisate, hergestellt aus

a.) 40 bis 60 Gew.% Ethylen,

a.) 8 bis 30 Gew.% (Meth)Acrylsäure und

a.) 20 bis 40 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder -  
 35 (Meth)Acrylsäureamids,  
 enthalten.

3. Gemische gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Baustein  
 a.) n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder  $\omega$ -Methyl-poly(ethylenoxid)- $\alpha$ -yl-acrylat einpolymerisiert ent-  
 40 halten.

4. Gemische gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Salze von Kationen von Metallen, mehrfach funktionellen Aminen und/oder von Hydrazin vorliegen.

5. Verwendung der Gemische gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 für die Herstellung von photovernetzten Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists.

45 6. Verwendung der Gemische gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 für die Herstellung von photovernetzten Druckformen, Reliefformen und Photoresists.

7. Photovernetzable Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists, hergestellt unter Verwendung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3.

8. Photovernetzte Druckformen, Reliefformen und Photoresists, hergestellt unter Verwendung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3.  
 50

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : AT

1. Verfahren zur Herstellung photovernetzter Druckformen, Reliefformen und Photoresists durch  
 55 bildmäßiges Belichten und Auswaschen der unbelichteten Schichtanteile von photovernetzten Druckplatten, Reliefplatte n und Photoresists mit r liefbildenden Schichten (RS) aus durch Photopolymerisation

vernetzbaaren Gemischen auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische verwendet, welche als Bindemittel Copolymerisate enthalten, die man aus

- a.) 30 bis 70 Gew.% Ethylen,
- 5 a.) 5 bis 40 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
- a.) 5 bis 50 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids hergestellt hat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisate aus
- 10 a.) 40 bis 60 Gew.% Ethylen,
- a.) 8 bis 30 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
- a.) 20 bis 40 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids hergestellt hat.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Baustein  $\alpha$ , n-Butylacrylat, 2-Ethylacrylat und/oder  $\omega$ -Methyl-poly(ethylenoxid)- $\alpha$ -yl-acrylat einpolymerisiert enthalten.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Salze von Kationen von Metallen, mehrfach funktionellen Aminen und/oder von Hydrazin vorliegen.

20

25

30

35

40

45

50

55